

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07325	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/10/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/10/1998
Anmelder WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08J5/18 C08K3/34 B32B27/34 //C08L77:00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08J C08K B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 31 348 A (BASF AG) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Ansprüche 1,2,4,5,12,14,15 ---	1
A	EP 0 818 508 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,5,7,8,11,12 Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 29 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 56 ---	1
A	DE 197 05 998 A (BASF AG) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 1,3,5,6 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 810 259 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BAYER AG (DE)) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) Ansprüche 1,4,6-8,10,13 -----	1
A	EP 0 358 415 A (UBE INDUSTRIES ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 14. März 1990 (1990-03-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4 -----	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/07325

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19631348	A	05-02-1998	AU 4296697 A	25-02-1998
			WO 9805716 A	12-02-1998
			EP 0915934 A	19-05-1999
			PL 331422 A	19-07-1999
			SK 6599 A	11-06-1999
EP 0818508	A	14-01-1998	CA 2209671 A	11-01-1998
			US 5994445 A	30-11-1999
DE 19705998	A	20-08-1998	WO 9836022 A	20-08-1998
EP 0810259	A	03-12-1997	DE 19621308 A	04-12-1997
EP 0358415	A	14-03-1990	JP 2069562 A	08-03-1990
			JP 7039540 B	01-05-1995
			JP 2102261 A	13-04-1990
			JP 8019230 B	28-02-1996
			JP 2105856 A	18-04-1990
			JP 2603314 B	23-04-1997
			JP 2173160 A	04-07-1990
			JP 2565557 B	18-12-1996
			DK 439889 A	07-03-1990
			FI 894148 A	07-03-1990
			US 5248720 A	28-09-1993

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 25 JUL 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WW 5553-WO Pt	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07325	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 16/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08J5/18		
Anmelder WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.07.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ehrenreich, W Tel. Nr. +49 89 2399 8675



I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Punkt V

Neuheit (Art. 33(2)):

Die Folie gemäß Anspruch 1 ist gegenüber dem zitierten Stand der Technik neu, da in keinem Dokument eine ein- oder mehrschichtige Folie mit einer Schicht (I) aus wenigstens 90% Polyamid 6 und nanoskaligen nukleierenden Partikeln, die die anspruchsgemäßen Kriterien hinsichtlich Ausdehnung, Nukleierungsfähigkeit und Menge, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Schicht (I) bildenden Polyamids, erfüllen. Damit ist auch der Gegenstand der auf den Anspruch 1 direkt oder indirekt rückbezogenen Ansprüche 2-15 sowie die Verwendung der Folien gemäß Anspruch 16 neu.

Erfinderische Tätigkeit (Art.33(3)):

Die anmeldungsgemäße Problematik bestand in der Bereitstellung von zur Verpackung geeigneten Ein- oder Mehrschichtfolien mit gutem Glanz, guter Transparenz und hoher Knickbruchfestigkeit sowie hoher Produzierbarkeit auf Flachfolienanlagen. Die Beispiele und insbesondere die Tabelle auf S. 15 der Beschreibung zeigen, daß sich durch die anspruchsgemäße Auswahl der die Folie bildenden Komponenten deutlich verbesserte Eigenschaften bezüglich Glanz, Trübung, Lochzahl nach 500 Hüben und Produzierbarkeit einstellen (Beispiele B2, B3, B4).

Es war aus dem Stand der Technik nicht nahegelegt, daß sich mit der anspruchsgemäßen Kombination von Polyamid und schichtförmigem Nukleierungsmittel diese verbesserten Eigenschaften erzielen lassen.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 196 31 348 A 1

21 Aktenzeichen: 196 31 348.1
22 Anmeldetag: 2. 8. 96
43 Offenlegungstag: 5. 2. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 08 L 77/00
C 08 J 5/18
C 08 K 3/34
B 32 B 1/08
B 32 B 27/34
A 22 C 13/00
// B 32 B 27/32, 33/00,
C 08 J 3/22, C 08 K
7/00, 9/06, B 65 D
65/38

DE 196 31 348 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Götz, Walter, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Glück,
Alexander, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Herbenbach,
Jochen, 53474 Bad Neuenahr-Ahrweiler, DE

54 Feststoffhaltige Polyamidfolien

57 Folien, bestehend aus
A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen
Polyamids
B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffes mit
einem Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 1 : 5 bis 1 :
100
C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungs-
hilfsmittel,
wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten
A) bis C) jeweils 100% ergibt.

DE 196 31 348 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 97 702 066/422

9/27

Die Erfindung betrifft

- 5 A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids
 B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffes mit einem Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 100
 C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

- 10 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) jeweils 100% ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien sowie biaxial oder monoaxial orientierte Folien erhältlich gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren. Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien, insbesondere für Verpackungsanwendungen und zur Herstellung von Mehrschichtfolien sowie die hier bei erhältlichen Mehrschichtfolien.

- 15 Polyamide, welche mineralische Füllstoffe enthalten, sind bekannt. Derartige Formmassen eignen sich für Spritzgußanwendungen, wobei bis zu 50% Füllstoff in der Polymermatrix enthalten sein können. Die Pa-Matrix weist ein für Spritzgußanwendungen übliches Molekulargewicht auf, wobei Viskositätszahlen (VZ) von 100 bis 170 ml/g üblich sind.

- 20 Polyamidfolien sowohl unorientiert als auch mono- oder biaxial orientierter Art und ihre Anwendungen sind bekannt; z. B. aus DE-A 28 50 182, DE-A 28 50 181 und DE-A 34 26 723. Diesen Folien können Feststoffe wie Pigmente (z. B. TiO_2), Nukleierungsmittel (Talkum, Aluminiumoxid) oder Antiblockmittel (Siliziumdioxid, Zeolith, Calciumcarbonat) enthalten. Dabei handelt es sich in der Regel um kugel- bis quaderförmige Feststoffe, die in Mengen bis zu 0,1 Gew.-% zugesetzt werden (siehe JP-A 08/73734).

- 25 Aus der DE-A 41 41 292 sind biaxial orientierte Folien aus einer Mischung aus aliphatischem und aromatischen Polyamid mit modifiziertem Polyolefin und einem Pigment bekannt, wobei TiO_2 mit einer Partikelgröße von 0,01 – 15 μm eingesetzt wird.

- 30 Polyamidfolien (unorientiert oder biaxial orientiert) werden häufig zur Verpackung von Lebensmitteln als Barrierefolie eingesetzt. Polyamid wirkt dabei als Barriemedium vor allem gegen den Zutritt von Sauerstoff zum verpackten Lebensmittel, während die Sperrwirkung gegen den Austritt von Wasser aus dem Lebensmittel (Austrocknung) geringer ist. Zur Verbesserung der H_2O -Sperrwirkung wird Coextrusion mit Polyolefinen, zur noch weiteren Erhöhung der O_2 -Sperrwirkung wird Coextrusion mit EVOH angewandt. Coextrusion ist allerdings ein aufwendiges Verfahren, da unter Berücksichtigung der notwendigen Haftvermittler-Lagen mindestens 3 Extruder für die verschiedenen Komponenten sowie ein aufwendiger Mehrschicht-Extrusionskopf notwendig ist.

- 35 Als Beispiel für coextrudierte Folien sei JP-A 63/283836 genannt.

- Ein weiteres Mittel zur Verbesserung der Sperrwirkung von Polyamiden ist die Zumischung von teilaromatischen amorphen Polyamiden des Typs PA 61/6T oder PA MXD6 zu Standard-Polyamiden (vor allem zu PA6). Dabei sind Zusatz-Mengen in der Größenordnung von 10–40% notwendig. Dies ist nicht nur aufgrund des hohen Preises, sondern auch aufgrund der damit stark veränderten mechanischen und optischen Eigenschaften sowie der verschlechterten Verarbeitbarkeit der Polyamide von Nachteil (s. EP-A 358 038).

- 40 Biaxialorientierte Schlauchfolien werden insbesondere in der Wurstindustrie verwendet. Dabei wird die Rohwurst (Brät) in Schlauchfolienabschnitte gefüllt, an beiden Enden verschlossen und gekocht. Durch den für biaxial orientierte Folien typischen Kochschrumpf wird eine prall gefüllte, runde Wurst erhalten. Die Folie dient hier sowohl als Herstellungs-Hilfsmittel als auch als Verkaufsverpackung bis zum Aufschneiden, so daß zur verbesserten Haltbarkeit des Inhalts eine niedrige Permeation gefordert ist.

- 45 Eine weitere Forderung besteht in einem – neben verbesserten Permeationswerten – verbesserten Verarbeitungsverhalten bei der Herstellung von Blasfolien, vor allem biaxial verstreckten Blasfolien. Ferner ist eine hohe Durchmesserkonstanz (Kalibergenauigkeit) vor allem für die Herstellung industriell vorgeschchnittener und verpackter Wurstwaren wesentlich, da der Hersteller zur Einhaltung des Mindestfüllgewichtes bei Durchmesserschwankungen eine sog. Übermenge verpacken muß.

- 50 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyamidfolien sowie Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, wobei die Folien eine gute Sauerstoff- und Wasserpermeation und bei der Verarbeitung eine gute Kalibergenauigkeit aufweisen sollen.

Diese Aufgabe wurde die eingangs definierten Polyamidfolien gelöst.

- 55 Bevorzugte Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung der Folien und deren Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zugabe von größeren Mengen eines mineralischen Feststoffes, insbesondere plättchenförmiger Schichtsilikate, mit bestimmtem Längen/Durchmesser (L/D) Verhältnis sowohl die Sauerstoff- als auch die Wasserbarriereigenschaften der Monofolien verbessert werden.

- 60 Insbesondere konnte überraschenderweise durch den Zusatz dieser mineralischen Feststoffe die Kalibergenauigkeit bei der Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien verbessert werden und ein Polyamid mit niedrigerem Molekulargewicht eingesetzt werden.

- Die Komponente A) besteht bei den erfindungsgemäßen Folien aus 55 bis 99, bevorzugt 67 bis 99, insbesondere 80 bis 99 und ganz besonders 85 bis 98 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids. Selbstverständlich können auch Mischungen der nachstehenden Polyamide in den erfindungsgemäßen Folien eingesetzt werden.

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Folien weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 150 bis 300 ml/g, vorzugsweise von 170 bis 250 und insbesondere von 185 bis 225 ml/g auf, bestimmt an einer 0,5 gew.-%igen

Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z. B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden. 5

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan. 10

Bevorzugte Polyamide sind Polycaprolactam und Copolyamide 6/66 sowie Copolyamide aus Caprolactam und Terephthalsäure/Isophthalsäure (z. B. PA 6/6T, PA 6/6I).

Insbesondere bevorzugt sind Copolyamide 6/66, wobei der Anteil an Caprolactam-Monomeren vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Copolyamid beträgt. 15

Weiterhin bevorzugt sind Mischungen der vorstehenden Polyamide, wobei insbesondere bis zu 25 Gew.-% aus teilaromatischen und/oder amorphen Polyamiden wie PA6I oder PA6/6T bestehen können.

Die Komponente B) besteht bei den erfindungsgemäßen Polyamidfolien aus einem mineralischen Füllstoff mit einem Länge/Durchmesserverhältnis (L/D) von 1 : 5 bis 1 : 100, welcher in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 und ganz besonders 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf A) bis C) enthalten ist. 20

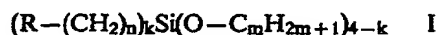
Das L/D-Verhältnis beträgt vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 40 und insbesondere 1 : 15 bis 1 : 25. Das L/D Verhältnis kann durch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt werden, wobei von mindestens 50 Füllstoffteilchen Länge und Durchmesser ermittelt wird.

Der mittlere Durchmesser des mineralischen Feststoffes beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 µm, insbesondere 1 bis 20 µm. 25

Bevorzugte mineralische Feststoffe sind blättchenförmige Schichtsilikate, wobei Glimmer (Kaliumaluminiumsilikat) besonders bevorzugt eingesetzt wird.

Sind SiO₄ Tetraeder zu zweidimensionalen Netzwerken verbunden, so ist die empirische Formel für das Anion (Si₂O₅²⁻)_n. Die einzelnen Schichten sind durch die dazwischen liegende Kationen miteinander verbunden. Für nähere Einzelheiten sei auf F.A. Cotton, G. Wilkinson, 3. Aufl. S.333, Verlag Chemie, 1974 verwiesen. 30

Die erfindungsgemäß eingesetzten, Füllstoffe können mit einem Silan der allgemeinen Formel I



in der 35

R NH₂-, CH₂-CH- oder HO-,



40

und

m eine ganze Zahl von 1 bis 5,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10

k eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

behandelt sein. 45

Bevorzugte Silane der allgemeinen Formel I sind nach den bisherigen Beobachtungen solche, in denen R für die Amino- oder die Epoxigruppe steht, und n = 1, 2, 3 oder 4, m = 1 oder 2 und k = 1 bedeuten. Beispielhaft seien genannt: Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan, 2,3-Epoxypropyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan, 2,3-Epoxypropyltriethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltriethoxysilan. 50

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane I sind großteils käuflich (s. beispielsweise Degussa Silane, Schriftenreihe Pigmente Nr. 75, Degussa AG) und in an sich bekannter Weise, beispielsweise wie in US 2 930 809 ausführlich beschrieben, herstellbar. 55

Die Behandlung der erfindungsgemäß eingesetzten Füllstoffe nimmt man in der Regel so vor, daß man zu einer wäßrigen Dispersion des Füllstoffs, die zusätzlich Emulgatoren enthalten kann, das Silan der allgemeinen Formel I, bevorzugt unter Rühren, zusetzt. Hierbei reagieren in der Regel die Alkoxygruppen des Silans I mit den üblicherweise vorhandenen OH-Gruppen an der Oberfläche des Füllstoffes unter Bildung von Si-O-Metall-Bindungen. 60

Das Silan kann man in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 1, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge, einsetzen.

Neben den wesentlichen Komponenten A) und B) können die Formmassen zur Herstellung der Polyamidfolien weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel C) enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel bis zu 30 Gew.-% vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C). 65

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezer- setzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weich-

macher und Flammenschutzmittel und für Polyamid geeignete Kautschuke (als Schlagzähmodifizier- oder kautschukelastische Polymerisate bezeichnet).

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind Kupfer-(I)-Halogenide, z. B. Chloride, Bromide oder Iodide oder deren Mischungen sowie Mischungen mit Natrium- oder Kaliumhalogeniden oder Komplexe der Kupferhalogenide z. B. als Triphenylkomplexverbindungen. Ferner kann man sterisch gehinderte Phenole, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzen.

Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zusetzen kann, sind, beispielsweise langkettige Fettsäuren oder deren Derivate wie Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Bevorzugt sind Calciumstearat, Zinkstearat und Ethylen-bis-stearylamid. Als Antiblockmittel seien SiO_2 , Na AlSiO_3 und CaCO_3 -Partikel genannt.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-%.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid und o- und p-Tolyethylsulfonamid genannt. Die Mengen betragen üblicherweise bis zu 15 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Zugabe der Komponente B) sowie gegebenenfalls C) zur Schmelze der Komponente A).

Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu Extruder, z. B. Einschncken- oder Zweischnckenextruder oder andere herkömmliche Plastifizierungsvorrichtungen wie Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen.

Bevorzugt ist die Herstellung eines Batches (Konzentrat) aus A) und B), wobei 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% des Füllstoffes B) in eine Polyamidmatrix eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird üblicherweise anschließend als physikalische Mischung mit Polyamid verdünnt, so daß die eingangs beschriebenen Mengenverhältnisse des Füllstoffes in der Polymermatrix erzielt werden. Die Zusatzstoffe C) können bei dieser Herstellmethode sowohl in den Batch eingearbeitet als auch bei der anschließenden Verdünnung des Konzentrates zur Polymerschmelze zudosiert werden.

Erfindungsgemäß werden die eingangs beschriebenen Polyamidfolien in der Weise hergestellt, daß man aus den Komponenten A) bis C) mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt. Die Verfestigung der Folie wird üblicherweise so durchgeführt, daß die Folie mittels Walzen oder sonstige geeignete Vorrichtungen durch ein Wasserbad oder temperierten Luftstrom hindurchgeführt wird.

Für die Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien werden die Primärfolien in üblicher Weise nach der Verfestigung um mindestens das 1,5 fache, vorzugsweise mindestens 2 fache in mindestens einer Richtung gereckt. Dies kann man beispielsweise durch Führung der Folien über Walzen mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit erreichen. Bei biaxial orientierten Folien recken dabei gleichzeitig seitlich angebrachte Vorrichtungen die Folie in der Breite.

Bei biaxial orientieren Schlauchfolien wird beispielsweise ein Druck von 1 bis 3 bar in den Schlauch gegeben, wobei der Druck sich nach den gewünschten Ausdehnungsmaßen der Folie richtet.

Um eine gute und reproduzierbare Kalibergenauigkeit bei biaxial orientierten Schlauchfolien zu erzielen, ist es jedoch vorteilhaft, die Folien nach der schmelzflüssigen Austragung aus dem Extruder in einer ersten Stufe auf Temperaturen von 0 bis 30°C, vorzugsweise 5 bis 25°C abzukühlen und anschließend in einer zweiten Stufe auf Temperaturen von 50 bis 95°C vorzugsweise 60 bis 90°C zu erwärmen. Die vorstehenden Temperaturparameter ergeben sich aus der jeweiligen Glasktemperatur der reinen Komponente A), d. h. zunächst wird bis unterhalb der Glasktemperatur abgekühlt und anschließend die Folie auf Temperaturen oberhalb der Glasktemperatur erwärmt. Da die Glasktemperatur jedoch in Abhängigkeit von Feuchtigkeitsgehalt der Folie schwankt, wendet der Fachmann die obigen Temperaturbereiche an, welche durch routinemäßiges Experimentieren für die jeweilige Folie optimierbar sind.

Nach der Reckung der Folien können diese in heißer Luft (ca. 80 bis 160°C) oder Wasserdampf (60 bis 100°C) thermofixiert werden. Die Folien werden hierzu beispielsweise über Walzen durch eine entsprechend temperierte Wasserbad oder geschlossenem Behälter mit temperiertem Luftstrom hindurchgeführt.

Bevorzugte mono- oder biaxial orientierte Folien weisen nach der Thermofixierung einen Rückschumpfwert von 5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20% auf. Der Rückschumpfwert wird üblicherweise durch einminütiges Kochen der Folie in kochendem Wasser bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Folien zeichnen sich durch gute Wasser- und Sauerstoffpermeationseigenschaften aus. Gleichzeitig zeigen insbesondere biaxial orientierte Schlauchfolien eine verbesserte Kalibergenauigkeit. Deshalb eignen sich die erfindungsgemäßen Folien als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und medizinische Geräte. Bei den Lebensmitteln sind als bevorzugte Verwendung Wursthüllen für Koch- und Brühwürste sowie für Käsewurst und vakuumverpackte Portionspackungen für Lebensmittel zu nennen.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Folien zur Herstellung von kaschierten oder coextrudierten Meterschichtfolien, welche mindestens eine Schicht aufgebaut aus den erfindungsgemäßen Folien enthalten.

Für Lebensmittelverpackungen werden häufig Mehrschichtaufbauten mit einer das Lebensmittel berührenden Polyolefinschicht, z. B. PE-Haftvermittler-PA oder PE-Haftvermittler-PA-Haftvermittler-PE, gewählt. Für Medizinanwendungen wird dabei wegen der Sterilisierbarkeit bei 120°C PE durch PP ersetzt. Für Wursthüllen Anwendungen wird dagegen wegen der besseren Bräthftung eine das Lebensmittel berührende PA-Schicht gewählt, z. B. PA-Haftvermittler-PE-Haftvermittler-PA. Auch eine Konstruktion PA-Haftvermittler-PA ist vor-

teilhaft, wobei der auf Polyolefin basierende Haftvermittler auch als H₂O-Sperrschicht dient. In einer Mehrschichtfolie für Wurstanwendungen ist die äußere, nicht in Lebensmittelkontakt stehende PA-Schicht bevorzugt dicker als die innere PA-Schicht, ferner ist bevorzugt nur diese äußere PA-Schicht aus den Komponenten A) bis C).

Als geeignete Polyolefine seien Homo- und Copolymere von α -Olefinen wie Ethylen, Propylen oder Butylen genannt. Als Haftvermittler zwischen Polyamid- und Polyolefinschicht werden üblicherweise Polyolefine mit sauren Gruppen eingesetzt (z. B. Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Methacrylsäure).

Derartige Mehrschichtfolien können durch Coextrusion oder Kaschierung hergestellt werden. Bei der Coextrusion werden mindestens zwei Folien über einen Mehrschichtextrusionskopf aus dem Extruder ausgetragen und auf diese Weise verbunden.

Beispiele

Komponente A1: PA 6 mit Viskositätszahl (VZ) 195 ml/g (0,5%ig in 96% H₂SO₄ bei 25°C nach ISO 307), Ultramid® B 35 der BASF AG

Komponente A2: PA 6 mit VZ 225 ml/g (Ultramid® B 36 der BASF AG)

Komponente A3: PA 6 mit VZ 249 ml/g (Ultramid® B 4 der BASF AG)

Komponente A4: Copolyamid PA 6/66 (85 : 15) mit VZ 246 ml/g, (Ultramid® C 4 der BASF AG)

Komponente A5: PA 6 mit VZ 151 ml/g (Ultramid® B 3 der BASF AG)

Komponente A6: statistisches Copolyamid 616T/DIDT aus 35% Terephthalsäure/65% Isophthalsäure als Säurekomponenten und 96% 1,6-Diaminohexan/ 4% Dicycan (4,4'-Diaminodicyclohexylmethan) als Aminkomponenten: VZ 120 ml/g (Selar® 3246 von DuPont de Nemours Inc., USA)

Komponente B1: Herstellung des Füllstoffkonzentrats (Batch)

30% eines Glimmers mit mittlerer Teilchengröße (gemessen mit Malvern Particle Size Analyzer) von 5 μ m (d_{50} -Wert), mittlere Dicke 0,6 μ m, mittlerer Durchmesser 24 μ m, Länge/Durchmesser-Verhältnis L/D = 40 (diese Werte durch Auszählen von ca. 50 Teilchen am Rasterelektronenmikroskop) mit 0,8% Aminosilan oberflächenbehandelt, Aspanger® SFG 40 von Aspanger AG, -2 870 Aspang) wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 von Werner + Pfleiderer, 280°C, 200 U/min, 20 kg/h, Dosierung in die PA-Schmelze, scherungsarme Schneckenkombination zur Verringerung der Teilchenzerkleinerung) mit 70% PA 6 (Ultramid® B 3, Komp. A 5) konfektioniert, versträngt, abgekühlt und granuliert.

Komponente B2: Herstellung wie B1, aber unter Verwendung von Aspanger® SFG 20, L/D = 20, mittlerer Durchmesser: (d_{50}) 12 μ m.

Komponente B3: (Vergleich) Herstellung wie B1, aber unter Verwendung von calciniertem Kaolin (Polarite® 102 A, Engelhardt Co) Teilchengröße d_{50} 4 μ m, L/D 2

Komponente B4: (Vergleich) Herstellung wie B1, aber unter Verwendung von Calciumcarbonat (Teilchengröße d_{50} 3,5 μ m, L/D:1, Milicarb® von Omya GmbH, Köln)

Beispiel 1

96,5% PA 6 (Komp. A1) wurden mit 3,3% Komp. B1 (entspricht 1,0% Feststoffgehalt) sowie 0,2% feinteiligem Ethylen-bis-Stearylamid (EBS) versetzt und bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer vermischt. Diese Mischung wurde bei 260°C Massetemperatur mit einem Schlauchfolien-Extruder (45 mm) der Plamex GmbH, D-Kelberg, zu einem Primärschlauch von 30 mm Durchmesser extrudiert, der mit einem Wasserbad von 9°C abgeschreckt wurde. Danach wurde der Schlauch in einem zweiten Wasserbad auf 70°C erwärmt und durch Druckluft auf 66 m (Aufblaufverhältnis 2,2) aufgeblasen. Gleichzeitig wurde der Schlauch durch die unterschiedlichen Laufgeschwindigkeiten der Walzenpaare vor bzw. hinter der Aufblaszone auf das 2,5-fache in Längsrichtung gedehnt. Danach wurde der Schlauch mit einem Thermofixierofen mit erwärmter Luft als Medium auf 120°C erhitzt (thermofixiert), wobei die Verweilzeit 0,8 sec betrug, und anschließend aufgewickelt. Der verbleibende Rückschrumpfwert (sog. Kochschrumpf bei Eintauchen des Folienstreifens für 1 Min. in kochendes Wasser) betrug 22% längs und 20% quer, die Folienstärke nach Verstrecken betrug 38 μ m.

Beispiele 2 — 19

Wie Beispiel 1, aber unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen Materialkombinationen.

Beispiel 20

96,65% PA 6 (Komp. A1) wurden mit 3,3% Komp. B1 (entspricht 1,0% Feststoffgehalt) sowie 0,05% feinteiligem Ethylen-bisstearylamid (EBS) versetzt und bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer vermischt. Diese Mischung wurde bei 260°C Massetemperatur mit einem Weber 30-Blasfolienextruder (Durchmesser 35 mm) zu Schlauchfolie von 50 μ m Stärke verarbeitet (Meßwerte s. Tabelle 2).

Beispiele 21 — 31

Wie Beispiel 20, aber unter Verwendung in der Tabelle 2 angegebenen Materialkombinationen. Es wurden folgende Messungen durchgeführt:

1) Reißfestigkeit (in Längsrichtung) nach ISO 527

2) O₂-Permeabilität an F...proben nach 24 h Konditionierung bei 100% Feuchte, [ml 100 µm/m² bar d]
nach ASTM-D 3985-81

3) Durchmesser Konstanz (als Maß für die Primärschlauchstabilität) durch Messung der Breite der zusammengelegten, orientierten Fertigfolie (=Schlauchumfang) über 5 m und Bestimmung der Differenz:
 $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ [mm]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1.

biaxial orientierte Folie, Herstellung analog Beispiel 1

BSP	PA (A)	PA	Additiv (B)	Additiv	Reiß- fest	O ₂	H ₂ O	Delta D	Verarbeitungsverhalten
					MPa	Perm.	Perm.	mm	
1	A1	B35	3,3% B1	SFG 20	220	35	9,5	0,41	gute Primärblasenstabilität, 2h Laufzeit ohne Störungen
2	A2		3,3% B1	SFG 20	235	36	9,6	0,36	dito
3	A3	B4	3,3 B1	SFG 20	235	36	9,7	0,44	dito
4	A1	B35	1,0% B1	SFG 20	225	43	10,9	0,33	dito
5V	A1	B35	-		235	46	11,6	0,95	leichte Primärblasenschwankungen, 2h Laufzeit ohne Störungen
6	A1	B35	10% B1	SFG 20	210	28	8,2	0,42	gute Primärblasenstab, 2h Laufzeit ohne Störungen, Sekundärschlauch leicht trübe
7	A1	B35	20% B1	SFG 20	195	26	7,8	0,30	dito, etwas trüber
8	A1	B35	3,3% B2	SFG 40	225	37	9,6	0,50	wie 1
9	A1	B35	5% B2	SFG 40	220	32	9,0	0,40	wie 1
10V	A1	B35	3,3% B3	Kaolin	230	47	11,2	1,00	wie 5V

Bsp	PA (A)	PA	Additiv (B)	Additiv	Reiß- fest	O ₂	H ₂ O	Delta D	Verarbeitungsverhalten
					MPa	Perm.	Perm.	mm	
11V	A1	B35	10% B3	Kaolin	219	44	11,0	1,20	wie 5V
12V	A1	B35	3,3 B4	CaCO ₃	210	45	11,5	1,25	wie 5 V
13V	A1	B35	10 B3	CaCO ₃	195	43	11,0	1,40	deutliche Primärblasen- schwankungen
14	A5	B3	3,3 B1	SFG 20	190	35	9,2	0,55	leichte Primärblasen- schwankungen
14V	A5	B3	-	-	195	45	11,0	1,80	starke Primärblasen- schwankungen, Schlauch platzt jeweils nach ca. 5 min Laufzeit
15	85%A1+15%A4	B35/C35	3,3 B3	SFG 20	222	37	9,7	0,35	sehr gute primärblasen- stabilität, sehr hohe Transparenz
16	85%A3/15% A4	B4/C35	3,3 B3	SFG 20	228	35	9,5	0,47	dito
17V	85%A3/15% A4	B4/C35	-	-	232	49	12,0	0,77	gute Primärblasenstabilität
18	85%A1/15% A6	B35Seiar	3,3 B3	SFG 20	191	28	8,5	0,44	häufiges Schlauchplatzen; bei 2.Wasserbad=80°C sehr gute Blasenstabilität
19V	85%A1/15%A6	B35Seiar	-	-	199	38	9,7	0,82	häufiges Schlauchplatzen; bei 2.Wasserbad=80°C gute Blasenstab.

Tabelle 2

unorientierte Schlauchfolie, Herstellung analog zu Beispiel 20

Beispiel	Komponente	PA	Additiv(B)	Additiv	Reiß- fest	O ₂ -P	H ₂ O Permeabilität
20	A1	B35	3,3% B1	SFG 20	78	40	12,0
21	A2	B36	3,3% B1	SFG 20	80	40	11,5
22	A3	B4	3,3% B1	SFG 20	80	39	11,7
23V	A1	B35	-	-	82	51	14,0
24V	A3	B4	-	-	82	53	14,5
23	A1	B35	20% B1	SFG 20	74	29	9,0
24V	A1	B35	3,3% B3	Kaolin	79	51	13,8
25V	A1	B35	10% B3	Kaolin	78	50	14,2
26V	A1	B35	3,3 B4	CaCO ₃	75	52	14,0
27V	A1	B35	10% B4	CaCO ₃	65	52	14,5
28	85% A3/15% A4	B4/C35	3,3 B3	SFG 20	77	44	12,2
29V	85% A3/15% A4	B4/C35	-	-	78	54	15,2
30	85% A3/15% A6	B35/Selar	3,3 B3	SFG 20	72	36	9,4
31V	85% A1/15% A6	B35/Selar	-	-	73	41	10,2

1. Folien, bestehend aus

A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastisches Polyamids

B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralisches Füllstoffes mit einem Länge/Durchmesser (L/D) -Verhältnis von 1:5 bis 1 : 100

C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) jeweils 100% ergibt.

2. Folien nach Anspruch 1, in denen der mineralische Füllstoff B) aus einem blättchenförmiges Schichtsilikat besteht.

3. Folien nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen der mineralische Füllstoff B) Glimmer ist.

4. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der mineralische Füllstoff B) einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 50 µm aufweist.

5. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Komponente A) Polyamid 6 oder ein Copolyamid 6/66 oder deren Mischungen.

6. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen das Polyamid A) eine Viskositätszahl (VZ) von 150 bis 300 ml/g (gemäß ISO 307) aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung von Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Komponenten A) bis C) mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 nach der Verfestigung um mindestens das 1,5 fache in mindestens eine Richtung gereckt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie nach der schmelzflüssigen Austragung aus dem Extruder in einer ersten Stufe auf Temperaturen von 0 bis 30°C abkühlt und anschließend in einer zweiten Stufe auf Temperaturen von 50 bis 95°C erwärmt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 nach der Reckung in heißer Luft oder Wasserdampf thermofixiert wird.

11. Mono- oder biaxial orientierte Folien erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen des Anspruchs 10, welche einen Rückschrumpfwert von 5 bis 30% nach der Thermofixierung aufweisen.

12. Verwendung der Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11 sowie erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen der Ansprüche 7 bis 10 als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und medizinische Geräte.

13. Verwendung der Folien nach Anspruch 12 als Wursthülle für Koch- und Brühwürste sowie für Käsewurst.

14. Verwendung der Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11 sowie erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen gemäß den Ansprüchen 7 bis 10 zur Herstellung von coextrudierten oder kaschierten Mehrschichtfolien.

15. Coextrudierte oder kaschierte Mehrschichtfolien enthaltend mindestens eine Schicht aufgebaut aus Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11.

09/807294
Translation
17C1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

714
TC 1700
RECEIVED
20 2000

Applicant's or agent's file reference WW 5553-WO Pt		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07325	International filing date (day/month/year) 04 October 1999 (04.10.99)	Priority date (day/month/year) 16 October 1998 (16.10.98)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 5/18			
Applicant WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT			

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 May 2000 (02.05.00)	Date of completion of this report 21 July 2000 (21.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07325

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07325

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty (PCT Article 33(2))

The film defined in Claim 1 is novel over the cited prior art because none of the cited documents describes a single-layer or multilayer film with a layer (I) composed of at least 90% polyamide 6 and nanoscale nucleating particles that satisfy the criteria for expansion, nucleating capability and proportion relative to the total weight of layer (I), as claimed in the present application. Hence the subject matter of Claims 2-15, which refer back directly or indirectly to Claim 1, and of Claim 16, which relates to the use of the films, is also novel.

Inventive step (PCT Article 33(3))

The problem addressed by the invention is that of providing single-layer or multilayer films that are suitable as packaging materials and have a high lustre, good transparency, good fold resistance and good producibility on flat film extruders. The examples, and in particular the table on page 15 of the description, show that the claimed selection of film components ensure markedly improved properties in terms of gloss, haze, number of breaks after 500 strokes, and producibility (Examples B2, B3 and B4).

It is not obvious from the prior art that these improved properties can be achieved by the claimed combination of polyamide and layered nucleating agents.

